

DESSORÇÃO DE FÓSFORO EM SEDIMENTO DE SOLO TRATADO COM LODO DE ESGOTO SOB CULTURA DE MILHO EM CONDIÇÕES REDUTORAS

MARIA VIDAL¹; ALINE R. COSCIONE²; RICARDO P. BORBA³

Nº: 10129

RESUMO

O transporte do fósforo para os corpos d'água a partir dos solos ocorre por meio tanto do P dissolvido na água de enxurrada como no P associado ao solo erodido, adsorvido nas frações do sedimento. Em condições de potencial redox baixo, o Fe^{3+} dos sedimentos é reduzido a Fe^{2+} , levando à liberação de fosfato e de Fe^{2+} . Neste trabalho foram usadas amostras de sedimentos de enxurrada da área experimental do Centro Experimental Central do IAC, Campinas-SP, que, desde 2001, recebe 3 diferentes doses de lodo de esgoto e cultivo de milho no verão. Os sedimentos foram incubados em meio anóxico por 6 meses e durante este período foram retiradas amostras das soluções incubadas e analisaram-se seus parâmetros físico-químicos e químicos. Os sedimentos incubados e não incubados foram submetidos a um fracionamento para observar a que frações o P está associado. Ao avaliar as frações de reservatórios de P nos sedimentos, observou-se o fósforo está associado principalmente às frações FeOOH e material inorgânico e orgânico. Um ambiente redutor, mesmo fracamente reduzido ($200 < \text{Eh} < -100$), favorece uma expressiva dessorção de fósforo. A dessorção de fósforo ocorrida durante o experimento de incubação atingiu concentrações mais que suficientes para estimular o crescimento abundante de algas, representando sério risco de eutrofização.

ABSTRACT

The transport of phosphorus to the water bodies occurs through the P dissolved in the runoff and the P adsorbed on sediment fractions. Low redox potential reduces Fe^{3+} of the sediments to Fe^{2+} , leading to the release of phosphorus and Fe^{2+} . In this work we used runoff sediments samples from the experimental area of the IAC Central Experimental Center, Campinas-SP, since 2001 receiving 3 different doses of sewage sludge and cultivated with maize in the summer. The sediments were incubated in ambient anoxic conditions for 6 months while incubated solutions samples were removed and analyzed about physicochemical and chemical parameters.

1. Bolsista CNPq: Graduação em Engenharia Ambiental, PUC-Campinas, Campinas-SP,
✉ mv.mariavidal@gmail.com

2. Orientadora: Pesquisadora do Centro de Solos e Recursos Ambientais do IAC, Campinas-SP

3. Co-orientador: Professor do Instituto de Geociências da Unicamp, Campinas-SP

The different forms of phosphorus, in incubated and non-incubated sediments, were determined using a sequential extraction. When evaluating the fractions of P reservoirs in the sediments, there was noticed that the phosphorus is mainly associated with the FeOOH fraction and inorganic and organic fractions. A low ambient redox, even weakly reduced ($200 < Eh < -100$), favors an expressive phosphorus desorption, mainly the P-FeOOH fraction. The P desorption occurred during the incubation experiment has reached concentrations above the necessary to stimulate the abundant algae growth, representing serious risk of eutrophication.

INTRODUÇÃO

O transporte do fósforo para os corpos aquáticos a partir dos solos ocorre por meio tanto do fósforo dissolvido na água de enxurrada como no P associado ao solo erodido, adsorvido em partículas orgânicas e inorgânicas (McDOWELL et al., 2001).

Em condições de potencial redox baixo (<200 milivolt), o Fe^{3+} dos sedimentos é reduzido a Fe^{2+} , levando à liberação de fosfato e de Fe^{2+} (BOSTRÖM et al., 1988).

Estudos realizados em corpos d'água não poluídos indicam que um aumento de 0,01 mg/L na concentração do P-dissolvido já é suficiente para estimular o crescimento abundante de algas (LITKE, 1999); enquanto que níveis de concentração de P-dissolvido em corpos d'água em torno de 0,2-0,3 mg/L representam um sério risco de eutrofização (MAINSTONE & PARR, 2002).

Os objetivos deste projeto consistiram em avaliar a liberação de P em condições redutoras de sedimentos de um Latossolo vermelho eutroférico tratado com lodo de esgoto e verificar as modificações no fracionamento do fósforo ocorridas no sedimento de enxurrada incubado e não incubado.

MATERIAL E MÉTODOS

Os sedimentos utilizados são provenientes do experimento de plantio de milho em Latossolo vermelho eutroférico de textura argilosa tratado com lodo de esgoto que vem sendo realizado no Centro Experimental de Campinas do Instituto Agrônomo (IAC) desde 2001. Foram realizados três tratamentos: (i) L0: sem a aplicação de lodo no solo (testemunha), apenas com adubação inorgânica; (ii) L1: com a aplicação de lodo em dose ideal (CETESB, 1999); e (iii) L2: com o dobro da dose de lodo definida no tratamento anterior. Os sedimentos de chuvas torrenciais ocorridas em 2002 depositados nas caixas coletoras de enxurrada e sedimentos foram coletados, secos

ao ar e peneirados (2 mm). Os sedimentos do tratamento L0 foram homogeneizados e a mistura foi denominada S0, o mesmo foi feito com os tratamentos L1 e L2, denominados de S1 e S2, respectivamente.

O experimento de incubação das amostras foi montado tendo como base os trabalhos de Moore & Reddy (1994) e de Kisand & Nõgoes (2003). Foram colocados 60,0 g das amostras S0, S1 e S2 em quintuplicata em erlenmeyers envoltos por papel alumínio, nos quais foram adicionados 250 g de água deionizada. Os erlenmeyers foram vedados com rolhas de silicone transpassadas com mangueiras de silicone que possibilitavam a coleta de amostra, inserção de solução de reposição e entrada de N₂. Para facilitar a obtenção de condições redutoras, as amostras foram borbulhadas com N₂ por 1 hora antes do início do experimento e após cada coleta, com o intuito de expulsar o oxigênio. As amostras dos sedimentos foram incubadas por um período de 6 meses em temperatura ambiente e tiveram suas soluções coletadas após 50, 61, 70, 77, 84, 98, 107, 112, 126, 142, 150 e 174 dias após o início das incubações. O volume coletado foi resposto com solução de d-glucose e/ou celulose microcristalina, açúcares de rápida e lenta digestão, respectivamente, para favorecer o desenvolvimento das bactérias presentes nos sedimentos.

Os parâmetros físico-químicos (pH, Eh, C.E., O.D.) das amostras coletadas foram determinados imediatamente após cada coleta por diferença de potencial em eletrodos de íon seletivo. Alíquotas das amostras coletadas foram filtradas (0,45µm) e determinaram-se os elementos Fe, Mn, e P por ICP-AES, e P inorgânico por espectrofotometria, segundo método de Murphy e Riley (1962).

O fracionamento do P foi feito em quintuplicata nos sedimentos incubados e não incubados segundo metodologia de Ruban et al (1999). Os sedimentos não incubados também foram submetidos à digestão nítrico perclórica (COELHO, 1988) para avaliar o reservatório de P total.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A variação média dos parâmetros físico-químicos e químicos das soluções coletadas durante a incubação dos sedimentos pode ser observada na FIGURA 1.

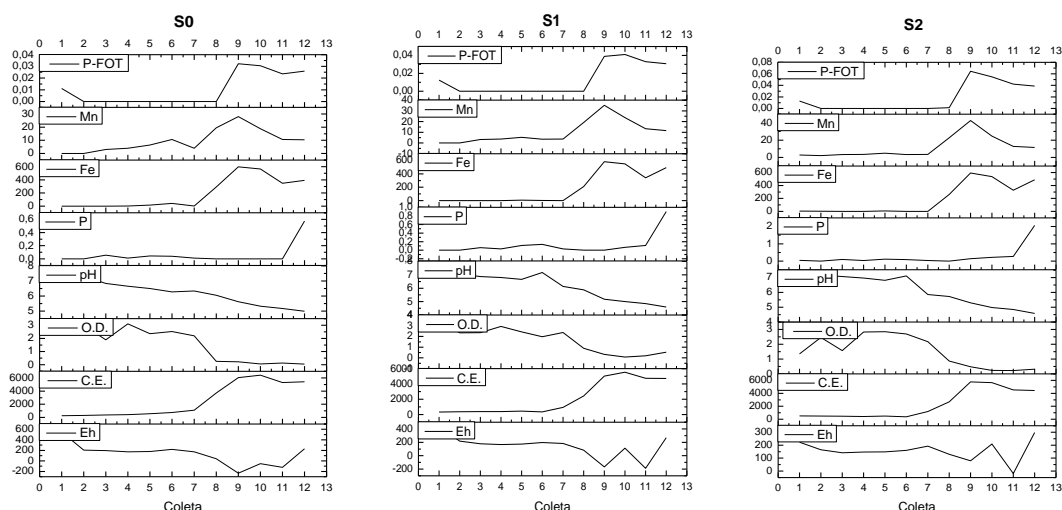


FIGURA 1. Parâmetros físico-químicos e concentrações de íons nas soluções de incubação coletadas nas amostragens. P-FOT - P determinado no espectrofotometro (mg/L); Mn, Fe, P determinado no ICP-AES (mg/L); O.D. - oxigênio dissolvido (mg/L); C.E. - condutividade elétrica - $\mu\text{S}/\text{cm}$; Eh – potencial redox - (mV). S0: amostras de sedimentos de solos que não receberam aplicação de lodo, S1: amostras de sedimentos de solos que receberam aplicação de lodo em dose ideal, S2: amostras de sedimentos de solos que receberam aplicação de lodo em dobro dose ideal recomendada.

Observou-se que a diminuição do Eh atingida tornou o ambiente fracamente reduzido ($200 < \text{Eh} < -100$) na maior parte do experimento (TIAN-YEN, 1985 apud CAMARGO et al, 1999). O aumento da degradação da matéria orgânica pelos microorganismos, estimulados pela glicose, ocasionou a liberação de óxidos de ferro e manganês que passaram a atuar como receptores de elétron. Tal situação levou a uma maior liberação de ferro e manganês e do fósforo associado aos óxidos de ferro, dentre outros elementos, para o meio aquoso ocasionando o aumento da condutividade elétrica. De modo geral, o oxigênio dissolvido atingiu valores menores conforme diminuição do Eh. Porém, o meio não ficou totalmente livre de oxigênio, indicando que o potencial redox não está intrinsecamente relacionado com o baixo teor de oxigênio dissolvido, já que o oxigênio não é o único elemento químico oxidante.

Com relação ao fósforo, observou-se maior liberação de fósforo inorgânico (P-FOT) concomitantemente com o aumento da liberação do ferro e menores valores de Eh. Por outro lado, o fósforo (P), orgânico + inorgânico, foi liberado durante a maioria das coletas em todos os tratamentos, principalmente nos sedimentos S2. Em todas as coletas em que se observou presença de P (P-FOT), a concentração de P inorgânico foi maior do que 0,01 mg/L (LITKE, 1999), chegando a apresentar picos de 3, 4 e 6 vezes mais fósforo nos sedimentos S0, S1 e S2 respectivamente, do que o indicado

para um corpo d'água em equilíbrio com relação a concentração de fósforo. No caso do fósforo associado à matéria orgânica (P), obteve-se picos de concentração de fósforo de 55, 87 e 202 vezes acima de 0,01 mg/L nos sedimentos S0, S1 e S2, respectivamente. Na ocasião da mineralização dessa matéria orgânica, o P inorgânico ficará disponível no meio para absorção da biota.

O fracionamento realizado com os sedimentos incubados e não incubados indicou que uma parte significativa de P está fixada aos óxi-hidroxidos de ferro, seguidos das frações associadas ao material inorgânico e material orgânico e, em pequena quantidade, fixados a carbonatos (TABELA 2). Observou-se que os reservatórios de P dos sedimentos incubados apresentaram-se maiores do que os reservatórios dos sedimentos não incubados. É possível que o processo de incubação tenha facilitado a exposição das partículas do sedimento, conseqüentemente, tornando mais abrangente o ataque do reagente durante o fracionamento. Em apoio a essa hipótese, as amostras dos sedimentos não incubados que foram submetidas à digestão nítrico perclórica demonstram que há maior concentração de P no reservatório de P_{total} do que a obtida pela metodologia empregada no fracionamento.

TABELA 2. Fracionamento do P nos sedimentos incubados e não incubados (concentrações em mg de P/g de sedimento).							
Sedimento	P-FeOOH	P-CaCO₃	IP	OP	IP+OP	P_{total} (frac.)	P_{total} (dig. N-P)
S0	0,23	0,00	0,08	0,10	0,18	0,31	0,36
S0_inc	0,26	0,01	0,14	0,12	0,26	0,34	
S1	0,32	0,00	0,13	0,15	0,28	0,33	0,47
S1_inc	0,28	0,01	0,16	0,14	0,30	0,41	
S2	0,44	0,01	0,24	0,17	0,41	0,45	0,60
S2_inc	0,35	0,01	0,21	0,15	0,36	0,49	
Legenda: P-FeOOH - P associado a oxi-hidroxidos de Fe; P-CaCO ₃ - P associado a carbonatos; P-Total - P total da amostra; IP - P associado a material inorgânico; OP - P associado a material orgânico.							

CONCLUSÃO

Um ambiente redutor, mesmo fracamente reduzido ($200 < E_h < -100$), favorece uma expressiva dessorção de P, principalmente da fração ligada a FeOOH. A dessorção de P ocorrida durante o experimento de incubação atingiu concentrações mais que suficientes para estimular o crescimento abundante de algas, representando sério risco de eutrofização.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOSTRÖM B., ANDERSEN J., FLEISCHER S. & JANSSON M. (1988) Exchange of phosphorus across the sediment–water interface. **Hydrobiologia**, 170, 229–244.

CAMARGO, F. A. O.; SANTOS, G. A.; ZONTA, E. Alterações eletroquímicas em solos inundados. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 29, n. 1, p. 171-180, 1999.

CETESB. (1999) Aplicação de lodos de sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas – Critérios para projeto e operação: manual técnico. Norma P4230. São Paulo: CETESB, 1999. 33p.

COELHO, A. J. G. et al. **Análise de corretivos, fertilizantes e inoculante – Métodos oficiais**, Laboratório Nacional de Referência Vegetal, Ministério da Agricultura, 1988, 104p.

KISAND, A. & NÖGES, P. Sediment phosphorus release in phytoplankton dominated versus macrofite dominated shallow lakes: importance of oxygenic conditions. **Hydrobiologia**, v.506-509, p.129-133, 2003.

LITKE, D.W. (1999) Review of phosphorus control measures in the United States and their effects on water quality. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99–4007, 38p.

MAINSTONE, C.P.; PARR, W. (2002) Phosphorus in rivers — ecology and management. **Science of the Total Environment**, 282–283:25–47.

McDOWELL, R.W.; SHARPLEY, A.N.; CONDRON, L.M., HAYGARTH, P.M.; BROOKES, P.C. (2001) Process controlling soil phosphorus release to runoff and implications for agricultural management. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v.59, p.269-284.

MOORE P.A. & REDDY K.R. (1994) Role of Eh and pH on phosphorus geochemistry in sediments of Lake Okeechobee, Florida. **Journal of Environmental Quality**, 23, 955–964.

MURPHY, J.; RILEY, J.R. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, v.27, p.31-36, 1962.

RUBAN, V.; LOPEZ-SANCHEZ, J. F.; PARDO, P.; RAURET, G.; MUNTAU, H.; Ph QUEVAUVILLER. Selection and evaluation of sequential extraction procedures for the determination of phosphorus forms in lake sediment. **Journal of Environmental Monitoring**, 1999, 1, p.51-56.